



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 100 13 311 A 1

51 Int. Cl. 7:
B 05 D 5/08

21 Aktenzeichen: 100 13 311.8
22 Anmeldetag: 17. 3. 2000
43 Offenlegungstag: 27. 9. 2001

DE 100 13 311 A 1

71 Anmelder: Institut für Mikrotechnik Mainz GmbH, 55129 Mainz, DE	72 Erfinder: Frese, Ines, Dr., 55128 Mainz, DE; Hoßfeld, Jens, Dr., 61381 Friedrichsdorf, DE
74 Vertreter: Fuchs, Mehler, Weiss & Fritzsche, 65189 Wiesbaden	56 Entgegenhaltungen: WO 94 11 421 A1

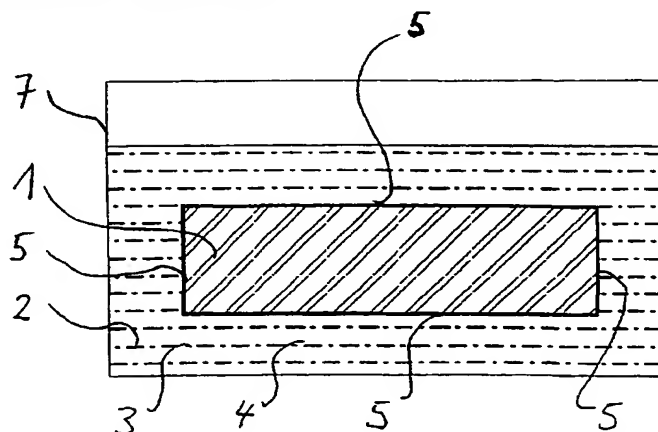
Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Verfahren zum Hydrophobieren der Oberfläche eines polymeren Werkstückes

57 Um die Eindiffusion von flüssigen oder gasförmigen, Hydroxyl-Gruppen (OH-Gruppen) aufweisenden Stoffen, wie beispielsweise Wasser, Wasserdampf oder Glycerin, in eine Polymeroberfläche zu verhindern, wird ein Verfahren zum Hydrophobieren der Oberfläche eines polymeren Werkstückes angegeben.

Bei dem Verfahren wird das Werkstück mit mindestens einem die Oberfläche des polymeren Werkstücks anquellenden organischen Lösungsmittel behandelt. Hierdurch diffundiert mindestens ein in dem Lösungsmittel gelöster hydrophobierender Stoff in die Oberfläche des polymeren Werkstücks ein, der eine siliziumorganische Verbindung ist. Nach einer Einwirkzeit wird das Lösungsmittel vom polymeren Werkstück entfernt, wobei zumindest ein Teil des hydrophobierenden Stoffs in der Oberfläche des polymeren Werkstücks eingelagert verbleibt. Hierdurch lassen sich in einem Tauchbad polymere Werkstücke oder Werkstücke mit polymeren Oberflächen mit beliebiger Form und Baugröße und auch Polymeroberflächen mit Hohlräumen und Wölbungen einfach und kostengünstig mit lediglich geringen Mengen des hydrophobierenden Wirkstoffs und mit sehr geringem Zeitaufwand erfindungsgemäß behandeln. Eine Anwendung des behandelten Polymerwerkstücks in Bereichen mit hoher Temperatur und/oder Regionen mit hoher Außentemperatur ist ermöglicht.



DE 100 13 311 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Hydrophobieren der Oberfläche eines polymeren Werkstückes.

Mit einer Hydrophobisierung kann die Eindiffusion von flüssigen oder gasförmigen, Hydroxyl-Gruppen (OH-Gruppen) aufweisenden Stoffen, wie beispielsweise Wasser, Wasserdampf oder Glycerin, in eine Polymeroberfläche verhindert werden.

Es ist bekannt, daß die Eindiffusion von Flüssigkeiten, wie beispielsweise Wasser oder Glycerin, in die Polymeroberfläche durch eine spezifische Wechselwirkung zwischen den funktionellen Gruppen der Polymeroberfläche, beispielsweise Carbonyl-Gruppen, und den Hydroxyl-Gruppen der Flüssigkeit verstärkt wird. Daher zielen verschiedene bekannte Beschichtungsverfahren zur Modifikation von Polymeroberflächen auf die Neutralisierung der funktionellen Ester- bzw. Carbonyl-Gruppen. Hierbei wird die Polymeroberfläche beispielsweise durch Einsatz eines Sauerstoffplasmas derart behandelt, daß an der Oberfläche des Polymeren funktionelle Gruppen, wie beispielsweise OH-Gruppen, gebildet werden. Nachfolgend wird üblicherweise die Polymeroberfläche durch eine Grafting-Reaktion chemisch beschichtet, um eine spezifische Wechselwirkung der OH-Gruppen der Flüssigkeit mit den Carbonyl-Gruppen der Polymeroberfläche zu verhindern.

Bei der Grafting-Technik wird der für die Beschichtung vorgesehene chemische Stoff bei einer Methode direkt als Gas dem Plasma zugemischt und so auf die Polymeroberfläche aufgebracht. Durch diese Beschichtung in der Gasphase lassen sich beispielsweise durch Zumischen von C_4F_8 teflonartige oder durch Zumischen von Hexamethyldisiloxan SiO -artige Schichten auf der Polymeroberfläche bilden. Bei einer anderen Methode der Grafting-Technik wird der für die Beschichtung vorgesehene chemische Stoff für eine naße Behandlung in eine Lösung zugemischt und dann mittels der Lösung auf die Polymeroberfläche aufgebracht. Mittels dieser Methode wird beispielsweise eine Silan-Schicht auf der Polymeroberfläche erzeugt, indem die Polymeroberfläche mit einer Octadecyl-Trimethoxysilan/Toluol Lösung behandelt wird. Beide Methoden sind allerdings nur an den Stellen auf der Polymeroberfläche anwendbar, an denen beispielsweise durch die Sauerstoff-Plasma-Behandlung die funktionellen OH-Gruppen entstanden sind.

Diese Beschichtungsmethoden setzen entsprechende Ionen- oder Plasmaquellen und Vakuumtechnik voraus und sind daher mit erheblichem gerätetechnischen Aufwand und Kosten verbunden. Ferner sind diese Methoden zeitaufwendig, da die simultan zu behandelnde Polymeroberfläche durch den Durchmesser des Ionenstrahls begrenzt ist. Ein weiterer Nachteil dieser Methoden besteht darin, daß diese Methoden richtungsabhängig sind, d. h. lediglich dann gute Ergebnisse erzielen, wenn die Oberfläche des zu behandelnden Werkstückes nahezu senkrecht zum Ionen- bzw. Plasmastrahl ausgerichtet werden kann. Daher können beispielsweise Polymeroberflächen mit Hohlräumen und Wölbungen sowie parallel zum Ionenstrahl ausgerichtete Wandbereiche nicht ausreichend behandelt werden.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum Hydrophobieren der Oberfläche eines polymeren Werkstückes bereitzustellen, daß auch Polymeroberflächen mit Hohlräumen und Wölbungen einfach und kostengünstig behandelt werden können.

Das Verfahren zum Hydrophobieren der Oberfläche eines polymeren Werkstückes, ist durch folgende Prozedurschritte gekennzeichnet:

a) das Werkstück wird mit mindestens einem die

Oberfläche des polymeren Werkstückes anquellenden organischen Lösungsmittel behandelt, und

b) mindestens ein in dem Lösungsmittel gelöster hydrophobierender Stoff diffundiert in die Oberfläche des polymeren Werkstückes ein, der eine siliziumorganische Verbindung ist, und

c) nach einer Einwirkzeit wird das Lösungsmittel vom polymeren Werkstück entfernt, wobei zumindest ein Teil des hydrophobierenden Stoffs in der Oberfläche des polymeren Werkstückes eingelagert verbleibt.

Das Verfahren bewirkt ein Hydrophobieren der Oberfläche eines polymeren Werkstückes, indem ein organisches Lösungsmittel zum Anquellen der Polymeroberfläche und als Träger für mindestens einen in dem Lösungsmittel enthaltenen hydrophobierenden Stoff verwendet wird. Hierdurch diffundiert der hydrophobierende Stoff, der eine siliziumorganische Verbindung ist, gemeinsam mit dem Lösungsmittel in die Oberfläche des polymeren Werkstückes ein. Nach einer Einwirkzeit wird das organische Lösungsmittel vom polymeren Werkstück entfernt, wobei zumindest ein Teil des hydrophobierenden Stoffs in der Oberfläche des polymeren Werkstückes eingelagert verbleibt. Die Einlagerung erfolgt vorteilhaft dadurch, daß der hydrophobierende Stoff mit den Polymerketten in der Oberfläche des polymeren Werkstückes in Wechselwirkung tritt. Zur Verbesserung der Einlagerung des hydrophobierenden Stoffs in die Oberfläche des polymeren Werkstückes weist die siliziumorganische Verbindung bevorzugt räumlich sperrige organische Reste auf, die durch sterische Wechselwirkung mit den Polymerketten ein Herausdiffundieren des eingelagerten hydrophobierenden Stoffs aus der Oberfläche des polymeren Werkstückes verhindern. Hierdurch und auch durch Hydrolysestabilität der siliziumorganischen Verbindung gegenüber Wasser wird eine Langzeitwirkung der erfindungsgemäßen Hydrophobisierung der Oberfläche eines polymeren Werkstückes erreicht. Ferner ist eine Anwendung des behandelten Polymerwerkstückes in Bereichen mit hoher Temperatur und/oder Regionen mit hoher Außentemperatur ermöglicht.

Durch das erfindungsgemäße Einlagern eines hydrophobierenden Stoffs, der eine siliziumorganische Verbindung ist, in die Oberfläche des polymeren Werkstückes wird die spezifische Wechselwirkung zwischen den Hydroxyl-Gruppen und den funktionellen Gruppen der Polymermatrix, wie beispielsweise Carbonyl-Gruppen, sicher verhindert und damit der Zugang für flüssige oder gasförmige, Hydroxyl-Gruppen aufweisende Stoffe, wie beispielsweise Glycerin, Wasser oder Wasserdampf, in die Polymermatrix versperrt.

Die bevorzugte Behandlungsmethode eines Polymerwerkstückes besteht darin, daß das Polymerwerkstück in ein Bad mit einem organischen Lösungsmittel mit darin enthaltenem erfindungsgemäßen hydrophobierenden Stoff eingetaucht wird. Nach einer kurzen Einwirkungszeit, in der das Anquellen der Polymeroberfläche durch das Lösungsmittel und das Eindiffundieren des hydrophobierenden Stoffs in die Polymeroberfläche bewirkt wird, wird das Polymerwerkstück aus dem Bad herausgenommen. Anschließend wird das Polymerwerkstück getrocknet, wobei das Lösungsmittel aus der Polymermatrix verdunstet und zumindest ein Teil des hydrophobierenden Stoffs in der Polymeroberfläche zwischen den Polymerketten eingelagert verbleibt. Daher können durch das erfindungsgemäße Verfahren zum Hydrophobieren der Oberfläche eines Polymerwerkstückes beliebige Polymeroberflächen mit Hohlräumen und Wölbungen behandelt werden. Ferner handelt es sich um ein besonders einfaches und kostengünstiges Verfahren, das nahezu an jedem Ort einsetzbares ist, da lediglich ein Bad und geringe Mengen des erfindungsgemäßen hydrophobierenden Stoffs

benötigt werden.

Aus der Schrift von Katz et al. "Ultraviolet Protection of Transparent PVC Sheets by Diffusion Coatings", *Proceeding of the A. C. S. Div. of Org. Coating and Plastics*, 36 (1), S. 202-205 (1976) ist ein Diffusions- bzw. Imprägnierverfahren von UV-Absorptionsmaterial in ein PVC-Werkstück zur Erhöhung der UV-Beständigkeit bekannt. Bei diesem Verfahren dient ein organisches Lösungsmittel als Träger für den UV-Stabilisator. Das PVC-Werkstück wird mittels dem organischen Lösungsmittel angequellt und so der UV-Stabilisator in das Polymerwerkstück eingegeben. Nach dem Trocknen verbleibt der UV-Stabilisator in der Polymeroberfläche. Variationen dieses Verfahrens zum Einbringen eines UV-Stabilisators in die Polymeroberfläche sind bekannt und werden in der europäischen Patentanmeldeschrift EP 0 306 006 A2 beschrieben. Die beschriebenen Verfahren offenbaren weder Hinweise auf ein Verfahren zum Hydrophobieren der Oberfläche eines Polymerwerkstücks noch auf den erfindungsgemäßen hydrophobierenden Stoff, der eine siliziumorganische Verbindung ist.

Vorzugsweise wird als hydrophobierender Stoff ein Organosiloxan, ein Alkylsilylfluorid, ein Arylsilylfluorid, ein Alkylarylsilylfluorid oder ein Alkoxy-silylfluorid verwendet.

Gemäß einer ersten Ausführungsform ist die siliziumorganische Verbindung ein Organosiloxan. Organosiloxane umfassen sowohl lineare Moleküle der Formel $R_3Si[OSiR_2]_n-O-SiR_3$ mit $n \geq 0$ als auch cyclische Moleküle der Formel $[OSiR_2]_m$ mit $m \geq 3$, wobei R für gleiche oder verschiedene organische Reste steht. Vorzugsweise ist R ein Alkylrest R' oder ein Arylrest R'', wie unten näher ausgeführt. Ein Beispiel für ein lineares Organosiloxan nach obiger erster Formel ist 1,1,3,3-Tetraisopropyl-disiloxan-1,3-diyl. Ein Beispiel für ein cyclisches Organosiloxan nach obiger zweiter Formel ist Oktamethyl-cyclotetrasiloxan.

Gemäß den Ausführungsformen 2 bis 5 ist die siliziumorganische Verbindung ein Alkylsilylfluorid, ein Arylsilylfluorid, ein Alkylarylsilylfluorid oder ein Alkoxy-silylfluorid.

Alkylsilylfluoride nach der zweiten Ausführungsform umfassen Moleküle der allgemeinen Formel R'_nSiF_{4-n} mit $n \geq 2$, vorzugsweise $n = 3$, wobei R' für gleiche oder verschiedene Alkyl-Reste steht. Die bevorzugten Reste R' sind unten näher spezifiziert. Beispiele solcher Alkylsilylfluoride gemäß obiger Formel mit bevorzugten Resten R' sind (Trisopropyl)silylfluorid, Di-tert-butylsilyldifluorid und Dimethyltritylsilylfluorid.

Arylsilylfluoride gemäß der dritten Ausführungsform umfassen Moleküle der allgemeinen Formel R''_nSiF_{4-n} mit $n \geq 2$, vorzugsweise $n = 3$, wobei R'' für gleiche oder verschiedene Aryl-Reste steht. Vorzugsweise verwendete Arylreste R'' sind unten näher ausgeführt. Besonders bevorzugte Arylsilylfluoride sind Diphenylsilyldifluorid und Triphenylsilylfluorid (TPSF). Ein besonderer Vorteil der Verwendung von TPSF-Wirkstoff besteht in seiner guten Löslichkeit in bekannten Lösungsmitteln, die zum Anquellen des Polymerwerkstücks verwendet werden. Hierdurch ist eine hohe Flexibilität des erfindungsgemäßen Verfahrens sichergestellt, da Oberflächen aus beliebigem Polymermaterial behandelt werden können, indem hierfür lediglich ein geeignetes Lösungsmittel ausgewählt werden muß.

Alkylarylsilylfluoride gemäß der vierten Ausführungsform umfassen Moleküle der allgemeinen Formel $R'_nR''_mSiF_{4-n-m}$ mit $n \geq 1$, $m \geq 1$ und $n + m \geq 2$, vorzugsweise $n + m = 3$, wobei R'' für gleiche oder verschiedene Aryl-Reste und R' für gleiche oder verschiedene Alkyl-Reste steht. Bevorzugte Reste R' und R'' sind unten näher spezifiziert. Beispiele solcher Alkylarylsilylfluoride gemäß obiger Formel mit bevorzugten Resten R' und R'' sind Dimethyl-

phenylsilylfluorid, Diphenylmethylsilylfluorid, tert-Butyldiphenylsilylfluorid und (Pentafluorophenyl)dimethylfluorid.

Alkoxy-silylfluoride gemäß der fünften Ausführungsform umfassen Moleküle der allgemeinen Formel $(RO)_nR'_mSiF_{4-n-m}$ mit $n \geq 1$, $m \geq 0$ und $n + m \geq 2$, vorzugsweise $n + m = 3$, wobei R' für gleiche oder verschiedene Arylreste R'' oder Alkylreste R' steht. Bevorzugte Reste sind unten angegeben. Ein Beispiel eines bevorzugten Alkoxy-silylfluorids ist tert-Butyloxydiphenylsilylfluorid.

Denkbar ist auch, ein Gemisch aus ein oder mehreren siliziumorganischen Verbindungen, bevorzugt gemäß obigen Ausführungsformen, erfindungsgemäß zu verwenden.

Bevorzugter Alkylrest R' zu obigen Ausführungsformen ist ein linearer oder verzweigter Alkylrest R' mit 1 bis 4 C-Atomen, wie Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, n-Butyl-, i-Butyl oder tert-Butyl. Besonders bevorzugt sind ein oder mehrere Reste R' räumlich sperrige Reste, wie i-Propyl-, i-Butyl oder tert-Butyl. Zur Erzielung einer räumlichen Sperrigkeit können ein oder mehrere Alkylreste R' auch sperrige Substituenten, wie einen Aryl-Rest, aufweisen. Ein Beispiel für solch einen Rest R' ist Triphenylmethyl-, der auch als Trityl- bezeichnet wird. Zur Erhöhung der hydrophobierenden Wirkung sind ein oder mehrere Alkylreste R' vorteilhaft mit Fluor ein- oder mehrfach substituiert.

Ein gemäß den obigen Ausführungsformen bevorzugter Arylrest R'' ist ein Phenylrest. Zur Erhöhung der hydrophobierenden Wirkung sind ein oder mehrere Arylreste R'' vorteilhaft mit Fluor ein- oder mehrfach substituiert.

Vorzugsweise wird der hydrophobierende Stoff in dem Lösungsmittel mit Gewichtsanteilen zwischen 1 Gew.-% und 55 Gew.-% verwendet.

In einer ersten bevorzugten Ausführungsvariante der Erfindung wird der hydrophobierende Stoff in dem Lösungsmittel mit Gewichtsanteilen zwischen 1 Gew.-% und 10 Gew.-% verwendet. Die Verwendung derartig geringer Anteile des hydrophobierenden Stoffs, wie beispielsweise Triphenylsilylfluorid, ist besonders im Fall der Hydrophobisierung von optischen Polymerflächen bevorzugt, da hierdurch erreicht wird, daß die optische Qualität der Flächen, wie beispielsweise die Reflexionseigenschaften, beibehalten werden.

In einer zweiten bevorzugten Ausführungsvariante der Erfindung wird der hydrophobierende Stoff in dem Lösungsmittel mit Gewichtsanteilen zwischen 10 Gew.-% und 55 Gew.-% verwendet. Durch die Verwendung von diesen entsprechend großen Anteilen des hydrophobierenden Stoffs in dem Lösungsmittel bildet sich in der Polymeroberfläche eine Schicht mit einem besonders hohen Gehalt des hydrophobierenden Stoffs. Ferner haben eigene Versuche gezeigt, daß sich durch die Verwendung von diesen entsprechend großen Anteilen des hydrophobierenden Stoffs im Lösungsmittel auf der Polymeroberfläche eine Schicht des hydrophobierenden Stoffs bilden kann. Diese Versuche haben auch gezeigt, daß die Bildung dieser Schicht auf der Polymeroberfläche dadurch verhindert werden kann, indem das Polymerwerkstück direkt nach der erfindungsgemäßen Behandlung mit einem Lösungsmittel, wie beispielsweise Ethanol, Isopropanol oder Toluol, abgespült wird.

Vorzugsweise wird das Werkstück bei einer Temperatur unterhalb der Schmelztemperatur des hydrophobierenden Stoffs behandelt. Die obere Temperaturgrenze im Tauchbad ist hierbei unterhalb der Glas-temperatur des zu behandelnden polymeren Werkstücks zu wählen, da hierdurch die Formbeständigkeit des Werkstücks sicher gestellt ist. Die untere Temperaturgrenze im Tauchbad ist je nach zu behandelndem Polymerwerkstück und der Auswahl des Lösungsmittels durch die Anquellbarkeit des Polymerwerkstücks bestimmt.

Vorzugsweise wird das Werkstück bei einer Temperatur zwischen 0°C und 60°C behandelt. Hierdurch ist die Verwendung von einfachen Heizvorrichtungen zur Erwärmung des Tauchbads ermöglicht. Da die Behandlung des Werkstücks im Tauchbad ganz besonders bevorzugt bei Raumtemperatur, etwa zwischen 10°C und 30°C, durchgeführt wird, kann sogar auf eine entsprechende Heizvorrichtung verzichtet werden.

Vorzugsweise wird ein Gemisch aus mindestens zwei organischen Lösungsmitteln verwendet, wobei mindestens das erste Lösungsmittel die Oberfläche des polymeren Werkstückes anzuquellen und mindestens das zweite Lösungsmittel den hydrophobierenden Stoff zu lösen vermag. Hierdurch ergibt sich eine besonders große Auswahlmöglichkeit sowohl für das erste als auch für das zweite Lösungsmittel, wobei die beiden Lösungsmittel und deren jeweiliger Gewichtsanteil je nach zu behandelndem polymeren Werkstück und hydrophobierenden Stoff ausgewählt werden. Beispielsweise wird Aceton vorzugsweise in geringen Mengen zum Lösen des hydrophobierenden Stoffs, wie beispielsweise Triphenylsilylfluorid-Wirkstoff, eingesetzt.

Vorzugsweise werden als organisches Lösungsmittel ein oder mehrere Lösungsmittel aus der Gruppe der niedermolekularen (C₁-C₁₀) gesättigten oder ungesättigten linearen, verzweigten oder cyclischen, gegebenenfalls substituierten Alkane, Alkohole, Ether, Ester, Aldehyde, Ketone, N, N-Dialkylamide, aromatischen Verbindungen verwendet. Beispiele für Lösungsmittel der obigen Gruppe sind Hexan, Heptan, Octan, Nonan, Decan, Decahydronaphthalin, Methanol, Ethanol, Propanol, Hexafluorpropanol, Butanol, Pentanol, Hexanol, di-n-Butylether, tert.-Butylmethylether, Essigsäurebutylester, Tetrahydrofuran, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl- oder Pentylacetat, Aceton, Hexafluoracetonehydrate, Methylcyclohexanon, Methylisobutylketon, Cyclopentanone, Cyclohexanon, N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, Toluol oder Xylol. Zum Anquellen der Oberfläche des polymeren Werkstückes wird bei polaren Polymeren vorzugsweise ein polares Lösungsmittel und bei unpolaren Polymeren vorzugsweise ein Lösungsmittel geringer Polarität verwendet.

Als besonders bevorzugte organische Lösungsmittel werden Essigsäurebutylester, Aceton und/oder Toluol verwendet. In der ersten Ausführungsvariante der Erfindung ist die Verwendung von Essigsäurebutylester bevorzugt, da dieses Lösungsmittel sowohl den TPSF-Wirkstoff gut löst als auch bei einer Behandlung von beispielsweise PMMA-Polymeroberflächen die Beibehaltung der optischen Qualität der Flächen, wie beispielsweise die Reflexionseigenschaften, gewährleistet. Die Verwendung von Toluol ist bei kürzeren Verweilzeiten des Polymerwerkstückes im Lösungsmittel bevorzugt.

Vorzugsweise weist das polymere Werkstück ein thermoplastisches oder elastomeres Polymermaterial auf. Beispiele solcher Polymermaterialien aus einem Thermoplasten sind Polystyrol (PS), Polypropylen (PP), Polyethylen (PE), Cycloolefincopolymer (COC), Polymethylmethacrylat (PMMA), Polycarbonat (PC), Polyoxymethylen (POM), Polysulfone (PSU), Polyphenyleneether (PPE), Polyetheretherketone (PEEK), Polyetherimid (PEI), Polybutylenterephthalat (PBT), Polyacrylate, eigenverstärkende teilkristalline Polymere (LCP), Polyethylenterephthalat (PET), Polyvinylidenfluorid (PVDF), Cycloolefinpolymer (COP), Polyvinylacetat, Polyvinylidenchlorid, ein Copolymer auf der Basis von Acrylnitril, Butadien und Styrol (ABS) oder ein Copolymer auf der Basis von Acrylaten und Ethylen. Beispiele solcher Polymermaterialien aus einem Elastomeren sind Polyurethan (PUR), Polybutadien (BR), Ethylen-Propylen-Terpolymer (EPDM), Nitrilkautschuke (NBR), Styrol-Buta-

dien-Kautschuk (SBR), Naturkautschuk (NR).

Vorzugsweise wird das polymere Werkstück mit einer Einwirkzeit von weniger als 2 Stunden, und vorzugsweise weniger als 1/2 Stunde, behandelt. Damit ist das erfindungsgemäße Hydrophobieren der Oberfläche eines polymeren Werkstückes mit lediglich einem sehr geringen Zeitaufwand durchführbar.

Vorzugsweise verbleibt der hydrophobierende Stoff in der Oberfläche des polymeren Werkstückes in einer Eindringtiefe von kleiner als 50 µm, und insbesondere kleiner als 20 µm. Diese geringe Eindringtiefe des hydrophobierenden Stoffs, wie beispielsweise TPSF-Wirkstoff, in der Oberfläche des polymeren Werkstückes verhindert mechanische Deformationen und Spannungen im Polymerwerkstück und damit die Ausbildung von Rissen in der Polymeroberfläche.

Vorzugsweise wird das Lösungsmittel durch Anlegen eines Unterdrucks an das polymere Werkstück und/oder durch Erwärmen des polymeren Werkstückes entfernt.

Das Entfernen des Lösungsmittels durch Anlegen eines Unterdrucks an das polymere Werkstück wird besonders bevorzugt bei polymeren Werkstücken mit Hohlräumen eingesetzt, da hierdurch das Lösungsmittel zeitsparend aus diesen Hohlräumen entfernt werden kann.

Bei polymeren Werkstücken mit Wölbungen, glatten Oberflächen und/oder direkt von der Oberfläche her zugänglichen Hohlräumen wird das Lösungsmittel bevorzugt durch Erwärmen bzw. Trocknung des polymeren Werkstückes entfernt. Die hierbei bevorzugte Trockentemperatur liegt im Bereich von 10°C und 60°C. Hierdurch wird ein Herausdiffundieren des hydrophobierenden Stoffs aus der Polymeroberfläche verhindert. Ferner sind hierdurch einfache und kostengünstige Trockenanlagen einsetzbar. Ganz besonders bevorzugt ist die Verwendung von Raumtemperatur (etwa zwischen 10°C und 30°C) bei der Trocknung, da hierdurch auf eine Trockenanlage verzichtet werden kann. Im Fall der ersten bevorzugten Ausführungsvariante der Erfindung und Verwendung von geringen Anteilen des hydrophobierenden Stoffs wird das behandelte Polymerwerkstück vorzugsweise bei Raumtemperatur getrocknet. Generell ist das Polymerwerkstück nach dem Entfernen des Lösungsmittels aus der Polymeroberfläche direkt bestimmungsgemäß verwendbar.

Ein ganz besonderer Vorteil der Erfindung besteht darin, daß mit der erfindungsgemäßen Hydrophobisierung Oberflächen eines polymeren Werkstückes und Werkstücke mit polymeren Oberflächen mit beliebiger Form und Baugröße behandelt werden können. Damit kann die Eindiffusion von flüssigen oder gasförmigen, Hydroxyl-Gruppen aufweisenden Stoffen, wie beispielsweise Wasser, Wasserdampf oder Glycerin, beispielsweise auch in beliebigen Bauteilgehäusen aus Polymermaterial von optischen, mechanischen, elektronischen oder sonstigen Bauteilen mit geringem Zeitaufwand und kostengünstig verhindert werden.

Weitere Ziele, Vorteile, Merkmale und Anwendungsmöglichkeiten der vorliegenden Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung von mehreren Ausführungsbeispielen anhand der Zeichnungen. Dabei bilden alle beschriebenen und/oder bildlich dargestellten Merkmale für sich oder in beliebiger sinnvoller Kombination den Gegenstand der Erfindung, auch unabhängig von ihrer Zusammenfassung in den Ansprüchen oder deren Rückbeziehung.

Es zeigen:

Fig. 1a-c eine erfindungsgemäße Behandlung eines Polymerwerkstückes in einem Tauchbad bestehend aus Lösungsmittel mit darin enthaltenem hydrophobierenden Stoff.

Fig. 2a einen Vergleich von FTIR-Absorptionsspektren einer unbehandelten und einer in Wasser gelagerten Referenzprobe eines Polymerwerkstückes mit zwei zuvor erfindungsgemäß behandelten Vergleichsproben.

Fig. 2b einen Vergleich von FTIR-Absorptionsspektren einer unbehandelten und einer in Glycerin gelagerten Referenzprobe eines Polymerwerkstücks mit zwei zuvor erfindungsgemäß behandelten Vergleichsproben.

Fig. 3 einen Vergleich des zeitlichen Verlaufs der Aufnahme von Wasserdampf einer Referenzprobe eines Polymerwerkstücks mit drei zuvor erfindungsgemäß behandelten Vergleichsproben, wobei die Konzentration des hydrophobierenden Stoffs variiert wurde.

Die Fig. 1a bis 1c zeigen eine erfindungsgemäße Behandlung zum Hydrophobieren eines Polymerwerkstücks 1 in einem mit einem Tauchbad 2 gefüllten Tauchgefäß 7, um die Eindiffusion von flüssigen oder gasförmigen, Hydroxyl-Gruppen aufweisenden Stoffen, wie beispielsweise Wasser, Wasserdampf oder Glycerin, in die Oberfläche 5, 6 eines polymeren Werkstücks 1 zu verhindern.

Versuch 1

In einem ersten Ausführungsbeispiel der Erfindung wurde die erfindungsgemäße Hydrophobisierung eines Polymerwerkstücks 1 auf Wasserschutz erprobt. Hierzu wurde zunächst ein unbehandeltes PMMA-Werkstück 1 (Plexiglas vom Typ GS der Fa. Röhm) durch Teilung in vier Teilproben zerlegt. Eine dieser Teilproben dient nachfolgend als unbehandelte erste PMMA-Referenzprobe und eine zweite Teilprobe wurde hierzu zwei Monate in destilliertem Wasser gelagert und dient nachfolgend als zweite PMMA-Referenzprobe. Die beiden anderen Teilproben dienen als erste und zweite Vergleichsprobe und wurden hierfür nach der Teilung zunächst mit dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelt. Gemäß Fig. 1 wurden die beiden PMMA-Vergleichsproben für 20 Minuten bei Raumtemperatur in ein erfindungsgemäßes Tauchbad 2 bestehend aus Essigsäurebutylester 3 und darin mit 3 Gew.-% gelöstem Triphenylsilylfluorid (TPSF) 4 eingetaucht. Hierdurch bewirkt der Essigsäurebutylester 3 ein Anquellen der Polymeroberflächen 5. Infolge können als Träger sowohl der Essigsäurebutylester 3 als auch der darin gelöste erfindungsgemäße TPSF-Wirkstoff 4 in eine Schicht 6 der Polymeroberfläche 5 eindiffundieren, wie dies die Fig. 1b zeigt. Nachfolgend wurden die beiden Vergleichsproben dem Tauchbad 2 entnommen und bei Raumtemperatur luftgetrocknet. Gemäß Fig. 1c bewirkt dieser Trocknungsprozeß, daß der Essigsäurebutylester 3 aus der Schicht 6 der Polymeroberfläche 5 entweicht und zumindest ein Teil des TPSF-Wirkstoffs 4 in der Schicht 6 der Polymeroberfläche 5 eingelagert verbleibt. Damit ist die erfindungsgemäße Behandlung zum Hydrophobieren der Oberfläche 5, 6 des polymeren Werkstücks 1 abgeschlossen und das Polymerwerkstück 1 kann bestimmungsgemäß eingesetzt werden.

Nachfolgend wurde die erste PMMA-Vergleichsprobe ebenfalls zwei Monate in destilliertem Wasser gelagert. Zum experimentellen Nachweis der erfindungsgemäßen Hydrophobisierung der Polymeroberfläche 5 des PMMA-Werkstücks 1 wurden von den beiden PMMA-Referenzproben und den beiden PMMA-Vergleichsproben jeweils ca. 50 µm dicke Schichten abgetragen und diese mit der Methode der Infrarotabsorptionsspektroskopie untersucht, wie dies die Fig. 2a zeigt.

Der Vergleich der FTIR-Absorptionsspektren der Referenz- mit den Vergleichsproben ermöglicht den Nachweis der spezifischen Wechselwirkung zwischen den funktionellen Carbonyl-Gruppen der Polymeroberfläche 5 und den gegebenenfalls in die Polymeroberfläche 5 eindiffundierten flüssigen oder gasförmigen, Hydroxyl-Gruppen aufweisenden Stoffen, wie beispielsweise Glycerin, Wasser oder Wasserdampf. Im Fall, daß diese Stoffe in das Polymerwerkstück 1 einer Vergleichsprobe eindiffundiert sind und dann

eine spezifische Wechselwirkung zwischen den funktionellen Carbonyl-Gruppen des Polymermaterials und den Hydroxyl-Gruppen des eindiffundierten Stoffs eintritt, zeigt das zugehörige FTIR-Absorptionsspektrum eine Verschiebung sowohl der charakteristischen Absorptionsbanden der Carbonyl-Gruppen, des sogenannten Carbonylpeaks, beispielsweise bei einer Wellenzahl von $1731,8 \text{ cm}^{-1}$ in PMMA, als auch der charakteristischen Absorptionsbanden der Hydroxyl-Gruppen in Wasser bzw. in Glycerin.

Die Fig. 2a zeigt einen Vergleich des Carbonyl-Peaks der vier mit einem Infrarotabsorptionsspektrometer (vom Typ MAGNA 850 der Fa. Nicolet) durch ein Mikroskop (vom Typ NIC PLAN der Fa. Nicolet) aufgenommenen FTIR-Absorptionsspektren von der ersten unbehandelten PMMA-Referenzprobe (Meßkurve 8), der zweiten in Wasser gelagerten PMMA-Referenzprobe (Meßkurve 9), der erfindungsgemäß behandelten und in Wasser gelagerten ersten PMMA-Vergleichsprobe (Meßkurve 10) und der erfindungsgemäß behandelten zweiten PMMA-Vergleichsprobe (Meßkurve 11) ohne Wasserkontakt des PMMA-Werkstücks 1.

Gemäß Fig. 2a zeigt die Meßkurve 9 der zweiten PMMA-Referenzprobe mit Wasserkontakt im Vergleich zur Meßkurve 8 der unbehandelten ersten PMMA-Referenzprobe eine Verbreiterung und eine Verschiebung des Schwerpunktes des Carbonylpeaks hin zu kürzeren Wellenzahlen. Diese Verbreiterung und Verschiebung kann auf eine spezifische Wechselwirkung zwischen den funktionellen Carbonyl-Gruppen der Polymeroberfläche 5 der zweiten PMMA-Referenzprobe und den in die Polymeroberfläche 5 der eindiffundierten Hydroxyl-Gruppen des Wasser zurückgeführt werden. Dagegen zeigt der Vergleich des jeweiligen Carbonylpeaks der Meßkurve 11 der zweiten PMMA-Vergleichsprobe ohne Wasserkontakt und der Meßkurve 10 der ersten PMMA-Vergleichsprobe mit Wasserkontakt, daß beide Meßkurven nahezu identisch mit der Meßkurve 8 der ersten, unbehandelten PMMA-Referenzprobe, und damit deutlich unterscheidbar von der Meßkurve 9 der zweiten PMMA-Referenzprobe mit Wasserkontakt sind. Dies zeigt, daß durch die erfindungsgemäße Behandlung des PMMA-Werkstücks 1 gemäß der beiden PMMA-Vergleichsproben eine Eindiffusion von Wasser in die Oberfläche 5, 6 des PMMA-Werkstücks 1 verhindert wird. Dies stellt den ersten experimentellen Nachweis der erfindungsgemäßen Hydrophobisierung der Polymeroberfläche 5 eines PMMA-Polymerwerkstücks 1 dar.

Versuch 2

In einem zweiten Ausführungsbeispiel der Erfindung wurde die erfindungsgemäße Hydrophobisierung eines PMMA-Polymerwerkstücks 1 auf Glycerinschutz erprobt. Hierzu wurde die in Versuch 1 verwendete experimentelle Vorgehensweise wiederholt, wobei nun die zweite PMMA-Referenzprobe und die erste PMMA-Vergleichsprobe zwei Monate in Glycerin gelagert wurden.

Die Fig. 2b zeigt einen Vergleich des Carbonyl-Peaks der vier mit dem Infrarotabsorptionsspektrometer (vom Typ MAGNA 850 der Fa. Nicolet) durch das Mikroskop (vom Typ NIC PLAN der Fa. Nicolet) aufgenommenen FTIR-Absorptionsspektren von der ersten unbehandelten PMMA-Referenzprobe (Meßkurve 12), der zweiten in Glycerin gelagerten PMMA-Referenzprobe (Meßkurve 13), der erfindungsgemäß behandelten und in Glycerin gelagerten ersten PMMA-Vergleichsprobe (Meßkurve 14) und der erfindungsgemäß behandelten zweiten PMMA-Vergleichsprobe (Meßkurve 15) ohne Glycerinkontakt des PMMA-Werkstücks 1.

Der Vergleich der Meßkurve 13 der zweiten PMMA-Re-

ferenzprobe mit Glycerinkontakt mit der Meßkurve 12 der unbehandelten ersten PMMA-Referenzprobe zeigt eine Verschiebung des Schwerpunktes des Carbonylpeaks hin zu kürzeren Wellenzahlen. Diese Verschiebung kann auf eine spezifische Wechselwirkung zwischen den funktionellen Carbonyl-Gruppen der Polymeroberfläche 5 der zweiten PMMA-Referenzprobe und den in die Polymeroberfläche 5 der eindiffundierten Hydroxyl-Gruppen des Glycerins zurückgeführt werden. Dagegen zeigt der Vergleich der Meßkurven 14 der ersten Vergleichsprobe mit Glycerinkontakt mit der Meßkurve 15 der zweiten Vergleichsprobe ohne Glycerinkontakt, daß beide Meßkurven 14, 15 nahezu identisch und im Unterschied zu den beiden Meßkurven 12, 13 der beiden Referenzproben ohne Verschiebung des Schwerpunktes des Carbonylpeaks hin zu kürzeren Wellenzahlen gemessen werden. Dies zeigt, daß durch die erfindungsgemäße Behandlung des PMMA-Werkstücks 1 gemäß der beiden PMMA-Vergleichsproben eine Eindiffusion von Glycerin in die Oberfläche 5, 6 des PMMA-Werkstücks 1 verhindert wird. Dies stellt den zweiten experimentellen Nachweis der erfindungsgemäßen Hydrophobisierung der Polymeroberfläche 5 eines Polymerwerkstücks 1 dar.

Versuch 3

In einem dritten Ausführungsbeispiel der Erfindung wurde die erfindungsgemäße Hydrophobisierung eines PMMA-Polymerwerkstücks 1 auf Wasserdampfschutz erprobt. Hierzu wurde zunächst ein unbehandeltes PMMA-Werkstück 1 (Plexiglas vom Typ GS der Fa. Röhm) durch Teilung in vier Proben zerlegt. Dann wurden diese PMMA-Proben mit einer Waage, die eine Genauigkeit von $\pm 0,1$ mg aufweist, gewogen. Hierbei wurde das Durchschnittsgewicht der vier Proben zu etwa 0,7 g bestimmt. Eine der PMMA-Proben dient nachfolgend als unbehandelte PMMA-Referenzprobe. Die drei anderen PMMA-Proben dienen nachfolgend als PMMA-Vergleichsproben und wurden hierzu für 20 Minuten bei Raumtemperatur in einem erfindungsgemäßen Tauchbad 2 gemäß Fig. 1 behandelt. Die erste PMMA-Vergleichsprobe wurde in Toluol mit einer TPSF-Konzentration von 12 Gew.-%, die zweite PMMA-Vergleichsprobe in Toluol mit einer TPSF-Konzentration von 23 Gew.-% und die dritte PMMA-Vergleichsprobe in Essigsäurebutylester mit einer TPSF-Konzentration von 32 Gew.-% erfindungsgemäß behandelt. Danach wurden die drei PMMA-Vergleichsproben aus dem Tauchbad 2 entnommen und bei Raumtemperatur luftgetrocknet. Daraufhin wurde die zweite und dritte PMMA-Vergleichsprobe mit fließendem Toluol abgespült. Eine derartige Nachbehandlung mit Toluol verhindert die Ausbildung einer TPSF-Schicht auf der Oberfläche 5 der zugehörigen PMMA-Vergleichsprobe. Anschließend wurden die Referenz- und Vergleichsproben in einen Klimaschrank bei Bedingungen von 60°C und einer Luftfeuchtigkeit von 90% für die Dauer von etwa 5 Tagen eingestellt. Schließlich wurden während der Dauer des Experiments regelmäßig die PMMA-Referenzprobe und die drei PMMA-Vergleichsproben gewogen, um die Wasseraufnahme in die jeweilige Polymeroberfläche 5 des zugehörigen PMMA-Werkstücks 1 zu bestimmen.

Die Fig. 3 zeigt einen Vergleich des zeitlichen Verlaufs der Gewichtsveränderung infolge der Wasser- bzw. Wasserdampf Aufnahme von der PMMA-Referenzprobe (Meßkurve 16) mit der erfindungsgemäß behandelten ersten (Meßkurve 17), der zweiten (Meßkurve 18) und der dritten PMMA-Vergleichsprobe (Meßkurve 19). Der Vergleich der Meßkurve 16 der PMMA-Referenzprobe mit der Meßkurve 17 der ersten PMMA-Vergleichsprobe zeigt, daß die Geschwindigkeit der Wasseraufnahme im Bereich der ersten

10 Stunden nahezu gleich verläuft. Der weitere Verlauf der beiden Meßkurven 16 und 17 zeigt dann, daß durch die erfindungsgemäße Behandlung der ersten PMMA-Vergleichsprobe mit 12 Gew.-% TPSF-Konzentrationen in Toluol die absolute Menge der Wasseraufnahme im Bereich der ersten 60 Stunden im Vergleich zu der unbehandelten PMMA-Referenzprobe vermindert werden kann.

Der Vergleich der Meßkurve 18 der zweiten PMMA-Vergleichsprobe mit beiden Meßkurven 16 und 17 zeigt, daß durch die Behandlung der zweiten PMMA-Vergleichsprobe mit einer höheren TPSF-Konzentration von 23 Gew.-% in Toluol eine deutliche Reduzierung der Geschwindigkeit der Wasseraufnahme erreicht wird. Der Vergleich der Meßkurve 18 mit der Meßkurve 17 zeigt, daß durch die Behandlung der zweiten PMMA-Vergleichsprobe mit einer höheren TPSF-Konzentration die absolute Menge der Wasseraufnahme bis etwa 50 Stunden nach der erfindungsgemäßen Behandlung der PMMA-Vergleichsprobe vermindert werden kann und danach die absolute Menge der Wasseraufnahme nahezu gleich verläuft. Der Vergleich der Meßkurve 18 der zweiten PMMA-Vergleichsprobe mit der Meßkurve 16 der PMMA-Referenzprobe zeigt, daß durch die erfindungsgemäße Behandlung der zweiten PMMA-Vergleichsprobe eine deutliche Reduzierung der absoluten Wasseraufnahme bis etwa 70 Stunden nach der erfindungsgemäßen Behandlung der PMMA-Vergleichsprobe bewirkt wird.

Der Vergleich der Meßkurve 19 der dritten PMMA-Vergleichsprobe mit den Meßkurven 16 bis 18 zeigt, daß eine weitere Erhöhung der TPSF-Konzentration auf 32 Gew.-% gelöst in Essigsäurebutylester sowohl eine deutliche Reduzierung der Geschwindigkeit der Wasseraufnahme als auch der Menge der Wasseraufnahme für die gesamte Dauer der Untersuchung von etwa 5 Tagen bewirkt.

Die Ergebnisse der Verwendung von TPSF-Wirkstoff gelöst in Essigsäurebutylester in der Untersuchung gemäß Versuch 1 im Vergleich mit der Untersuchung gemäß Versuch 2 zeigen, daß die Verwendung geringer TPSF-Anteile von kleiner 10 Gew.-% zur Verhinderung der Eindiffusion von flüssigen, Hydroxyl-Gruppen aufweisenden Stoffen, wie beispielsweise Wasser oder Glycerin, in die Polymeroberfläche 5 ausreicht. Ein weiterer Vergleich mit der Untersuchung gemäß Versuch 3 zeigt, daß zur Verhinderung der Eindiffusion von gasförmigen, Hydroxyl-Gruppen aufweisenden Stoffen, wie beispielsweise Wasserdampf, in die Polymeroberfläche 5 und/oder bei erhöhter Temperatur, die Verwendung von höheren TPSF-Anteilen, wie beispielsweise 32 Gew.-%, das Hydrophobieren von PMMA-Werkstücken 1 verbessert.

Bezugszeichen

- 1 Polymerwerkstück
- 2 Tauchbad
- 3 Lösungsmittel
- 4 hydrophobierender Stoff
- 5 Polymeroberfläche
- 6 Schicht
- 7 Tauchgefäß
- 8-19 Meßkurve

Patentansprüche

1. Verfahren zum Hydrophobieren der Oberfläche eines polymeren Werkstückes (1) bei dem
 - d) das Werkstück mit mindestens einem die Oberfläche (5, 6) des polymeren Werkstückes (1) anquellenden organischen Lösungsmittel (3) behandelt wird, und

- e) mindestens ein in dem Lösungsmittel gelöster hydrophobierender Stoff (4) in die Oberfläche (5, 6) des polymeren Werkstückes (1) eindiffundiert, der eine siliziumorganische Verbindung ist, und f) nach einer Einwirkzeit das Lösungsmittel vom polymeren Werkstück entfernt wird, wobei zumindest ein Teil des hydrophobierenden Stoffs (4) in der Oberfläche (5, 6) des polymeren Werkstückes (1) eingelagert verbleibt. 5
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als hydrophobierender Stoff (4) ein Organosiloxan, ein Alkylsilylfluorid, ein Arylsilylfluorid, ein Alkylarylsilylfluorid oder ein Alkoxysilylfluorid verwendet wird. 10
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der hydrophobierende Stoff (4) in dem Lösungsmittel (3) mit Gewichtsanteilen zwischen 1 Gew.-% und 55 Gew.-% verwendet wird. 15
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der hydrophobierende Stoff (4) in dem Lösungsmittel (3) mit Gewichtsanteilen zwischen 1 Gew.-% und 10 Gew.-% verwendet wird. 20
5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der hydrophobierende Stoff (4) in dem Lösungsmittel (3) mit Gewichtsanteilen zwischen 10 Gew.-% und 55 Gew.-% verwendet wird. 25
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Werkstück bei einer Temperatur unterhalb der Schmelztemperatur des hydrophobierenden Stoffs (4) behandelt wird. 30
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Werkstück bei einer Temperatur zwischen 0°C und 60°C behandelt wird. 35
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß ein Gemisch aus mindestens zwei organischen Lösungsmitteln (3) verwendet wird, wovon mindestens das erste Lösungsmittel die Oberfläche (5, 6) des polymeren Werkstückes (1) anzuquellen und mindestens das zweite Lösungsmittel den hydrophobierenden Stoff zu lösen vermag. 40
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß als organisches Lösungsmittel (3) ein oder mehrere Lösungsmittel aus der Gruppe der niedermolekularen (C₁-C₁₀) gesättigten oder ungesättigten linearen, verzweigten oder cyclischen, gegebenenfalls substituierten Alkane, Alkohole, Ether, Ester, Aldehyde, Ketone, N,N-Dialkylamide, aromatischen Verbindungen verwendet werden. 45
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das polymere Werkstück (1) ein thermoplastisches oder elastomeres Polymermaterial aufweist. 50
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das polymere Werkstück (1) mit einer Einwirkzeit von weniger als 2 Stunden, und vorzugsweise weniger als 1/2 Stunde, behandelt wird. 55
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der hydrophobierende Stoff (4) in der Oberfläche (5, 6) des polymeren Werkstückes (1) in einer Eindringtiefe von kleiner als 50 µm, und insbesondere kleiner als 20 µm, verbleibt. 60
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittel (3) durch Anlegen eines Unterdrucks an das polymere Werkstück (1) und/oder durch Erwärmen des polymeren Werk-

stücks entfernt wird.

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

Fig. 1a

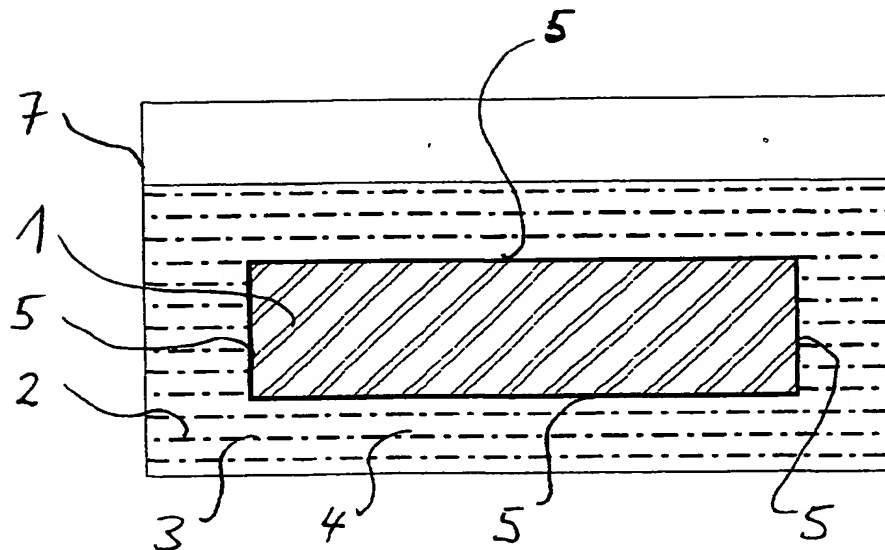


Fig. 1b

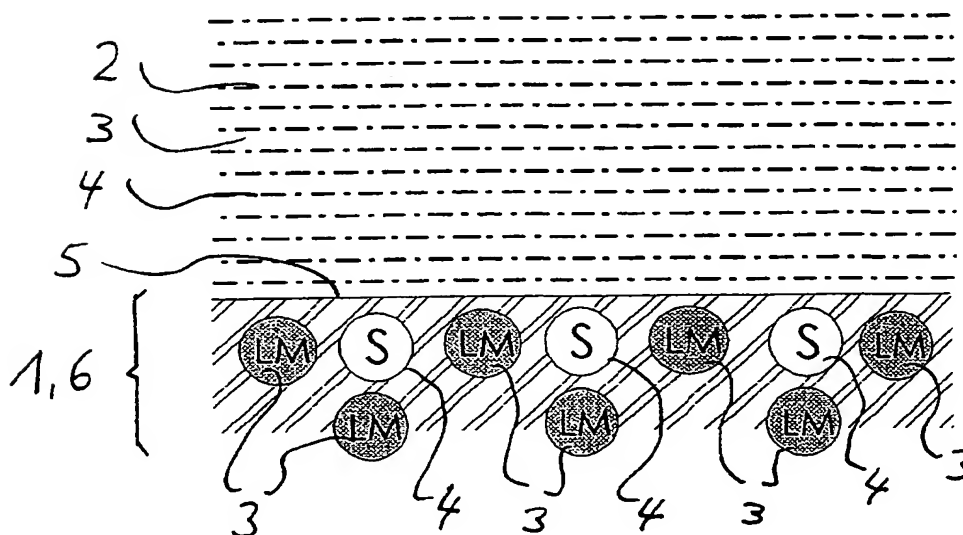


Fig. 1c

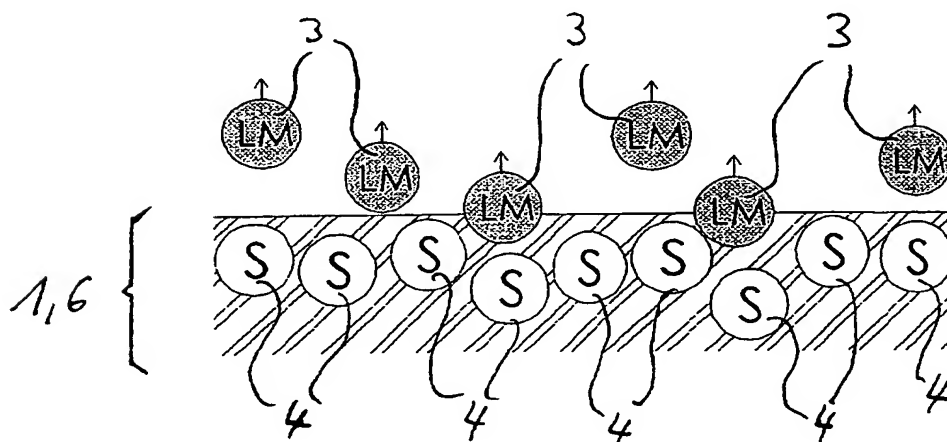


Fig. 2a

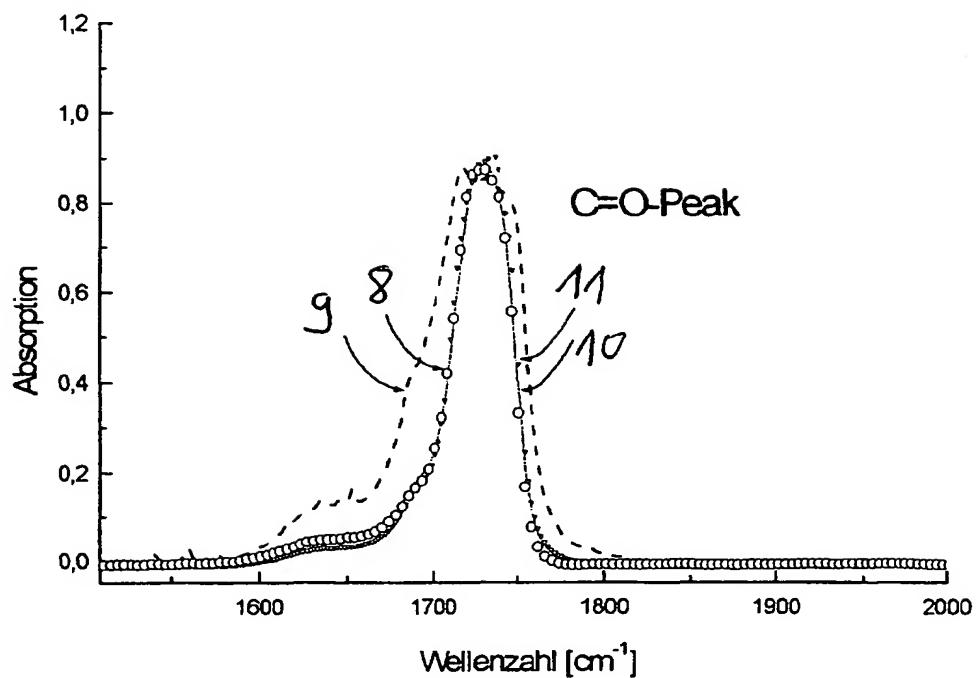


Fig. 2b

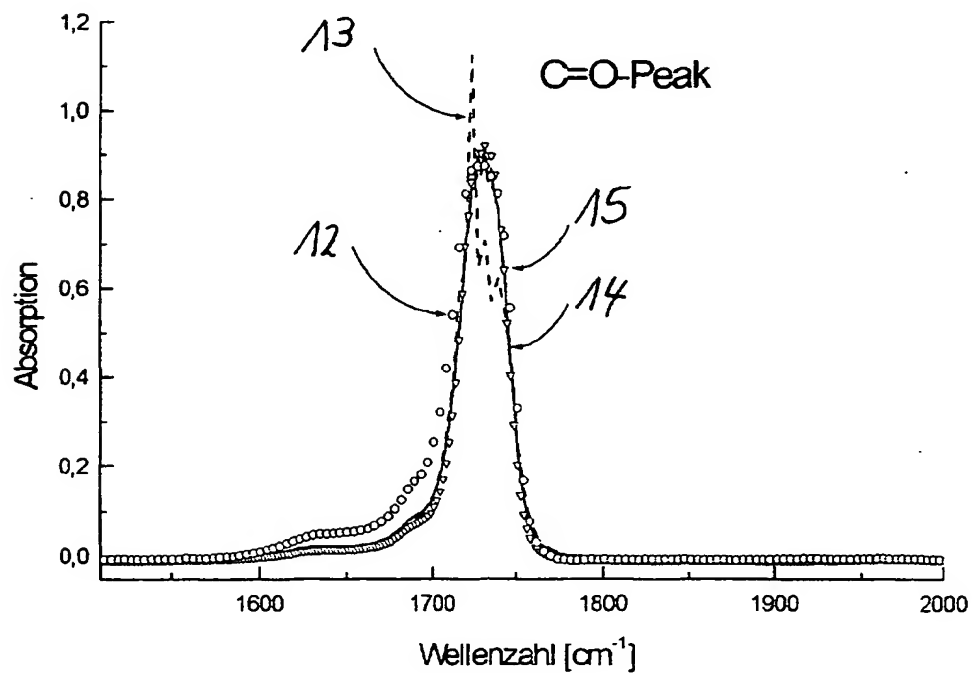


Fig. 3

